

PRODUCTION OF LOW ALPHA-OLEFIN POLYMER

Publication number: JP7118327

Publication date: 1995-05-09

Inventor: KAWASHIMA RIICHIRO; NAKAMURA HIROFUMI;
IWADE SHINJI

Applicant: MITSUBISHI CHEM CORP

Classification:

- **international:** C08F4/78; C08F4/42; C08F4/69; C08F10/00; C08F4/00;
C08F10/00; (IPC1-7): C08F4/78; C08F10/00

- **European:**

Application number: JP19930290052 19931026

Priority number(s): JP19930290052 19931026

[Report a data error here](#)

Abstract of JP7118327

PURPOSE: To produce industrially advantageously a low alpha-olefin polymer, such as a low 1-hexene polymer, in high yield and selectivity and esp. to facilitate the removal of by-product polymers in producing the low polymer. **CONSTITUTION:** A low alpha-olefin polymer is produced by conducting the low polymn. of an alpha-olefin at 70 deg.C or lower in a 7C or lower said. hydrocarbon solvent in the presence of a catalyst contg. a chromium compd., an amine or a metal amide, and an alkylaluminum compd., then removing by-product polymers from the reaction soln. without allowing them to melt, and recovering the low polymer.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-118327

(43)公開日 平成7年(1995)5月9日

(51) Int.Cl.⁶
 C 0 8 F 4/78
 10/00

識別記号 庁内整理番号
 M F A
 M F G

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数5 FD (全7頁)

(21)出願番号

特願平5-290052

(22)出願日

平成5年(1993)10月26日

(71)出願人

0000059688

三菱化学株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(72)発明者 川島 理一郎

岡山県倉敷市瀬通三丁目10番地 三菱化成
株式会社水島工場内

(72)発明者 中村 宏文

岡山県倉敷市瀬通三丁目10番地 三菱化成
株式会社水島工場内

(72)発明者 岩出 慎二

岡山県倉敷市瀬通三丁目10番地 三菱化成
株式会社水島工場内

(74)代理人 力理士 岡田 敦彦

(54)【発明の名称】 α -オレフィン低重合体の製造方法

(57)【要約】

【目的】高収率かつ高選択率で $1-\text{ヘキセン}$ 等の α -オレフィン低重合体を製造することが出来、特に、副生ポリマーの分離を容易に行い得る様に改良された工業的有利な α -オレフィン低重合体の製造方法を提供する。

【構成】クロム系触媒を使用した α -オレフィン低重合体の製造方法において、クロム系触媒として、少なくとも、クロム化合物とアミン又は金属アミドとアルキルアルミニウム化合物の組み合わせからなる触媒系を使用し、炭素数7以下の飽和炭化水素溶媒中、70°C以下の反応温度で α -オレフィンの低重合を行い、次いで、反応液中の副生ポリマーを溶融させることなく分離除去して α -オレフィン低重合体を回収する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 クロム系触媒を使用した α -オレフィン低重合体の製造方法において、クロム系触媒として、少なくとも、クロム化合物とアミン又は金属アミドとアルキルアルミニウム化合物の組み合わせから成る触媒系を使用し、炭素数7以下の飽和炭化水素溶媒中、70°C以下の反応温度で α -オレフィンの低重合を行い、次いで、反応液中の副生ポリマーを溶融させることなく分離除去して α -オレフィン低重合体を回収することを特徴とする α -オレフィン低重合体の製造方法。

【請求項2】 クロム化合物とアルキルアルミニウム化合物とが予め接触しない態様で α -オレフィンとクロム系触媒と接触させる請求項1に記載の α -オレフィン低重合体の製造方法。

【請求項3】 反応液の温度を70°C以下に保持して副生ポリマーの分離除去を行う請求項1又は2に記載の α -オレフィン低重合体の製造方法。

【請求項4】 副生ポリマーの分離除去を遠心機または遠心分離機を使用して行う請求項1～3の何れかに記載の α -オレフィン低重合体の製造方法。

【請求項5】 α -オレフィンがエチレンであり、 α -オレフィン低重合体の主として1-ヘキセンである請求項1～4の何れかに記載の α -オレフィン低重合体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【産業上の利用分野】 本発明は、 α -オレフィン低重合体の製造方法に関するものであり、詳しくは、副生ポリマーの分離を容易に行得る様に改良された α -オレフィン低重合体の製造方法に関するものである。

【0 0 0 2】

【従来の技術】 従来から、エチレン等の α -オレフィンの低重合方法として、特定のクロム化合物と特定の有機アルミニウム化合物の組み合わせから成るクロム系触媒を使用する方法が知られている。例えば、特公昭43-18707号公報には、一般式 $CxMn$ で表され、クロムを含むVIA族の遷移金属化合物(M)とボリヒドロカルビルアルミニウムオクシジン(X)から成る触媒系により、エチレンから1-ヘキセンを得る方法が記載されている。

【0 0 0 3】 また、特開平3-128904号公報には、クロム-ビロリル結合を有するクロム含有化合物と金属アルカリスルファトとを予め反応させて得られた触媒を使用して α -オレフィンを三量化する方法が記載されている。

【0 0 0 4】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、特公昭43-18707号公報に記載された方法では、1-ヘキセンと同時に副生するポリエチレンの量が多く、ポリエチレンの副生量を少なくした条件では、触媒活性が低

下するという問題がある。また、特開平3-128904号公報に記載された方法では、ポリエチレン等の副生ポリマーは少ないので、触媒活性が十分でないという問題がある。また、工業的有利な実施においては、副生ポリマーの分離を効率良く行うことも重要である。

【0 0 0 5】 本発明は、上記実情に鑑みなされたものであり、その目的は、高収率かつ高選択性で1-ヘキセン等の α -オレフィン低重合体を製造することが出来、特に、副生ポリマーの分離を容易に行得る様に改良された工業的有利な α -オレフィン低重合体の製造方法を提供することにある。

【0 0 0 6】

【課題を解決するための手段】 本発明者等は、上記の目的を達成すべく意図検討を重ねた結果、特定のクロム系触媒と溶媒を使用し、特定の温度条件で重合を行うことにより、上記の目的を容易に達成し得るとの知見を得た。

【0 0 0 7】 本発明は、上記の知見を基に完成されたものであり、その要旨は、クロム系触媒を使用した α -オレフィン低重合体の製造方法において、クロム系触媒として、少なくとも、クロム化合物とアミン又は金属アミドとアルキルアルミニウム化合物の組み合わせから成る触媒系を使用し、炭素数7以下の飽和炭化水素溶媒中、70°C以下の反応温度で α -オレフィンの低重合を行い、次いで、反応液中の副生ポリマーを溶融させることなく分離除去して α -オレフィン低重合体を回収することを特徴とする α -オレフィン低重合体の製造方法に存する。

【0 0 0 8】 以下、本発明を詳細に説明する。本発明においては、高収率かつ高選択性で α -オレフィン低重合体を製造するため、クロム系触媒として、少なくとも、

クロム化合物とアミン又は金属アミドとアルキルアルミニウム化合物の組み合わせから成る触媒系を使用する。そして、本発明の好ましい態様においては、後述の様に、クロム化合物とアルキルアルミニウム化合物とが予め接触しない態様で α -オレフィンとクロム系触媒とを接触させる。

【0 0 0 9】 本発明で使用するクロム化合物は、一般式 C_xR^n で表される。但し、一般式中、Xは、任意の有機基または無機の基もしくは強性原子、nは1～6の整数を表し、そして、nが2以上の場合、Xは同一または相互に異なっていてよい。クロムの価数は0価ないし6価であり、上記の式中のnとしては2以上が好ましい。

【0 0 1 0】 有機基としては、炭素数が通常1～30の各種の基が挙げられる。具体的には、炭化水素基、カルボニル基、アルコキシ基、カルボキシル基、 β -ジケトナート基、 β -ケトカルボキシル基、 β -ケトエステル基およびアミド基などが例示される。炭化水素基としては、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アル

キルアリール基、アラルキル基など等が挙げられる。無機の基としては、硝酸基、硫酸基などのクロム塩形成基が挙げられ、陰性原子としては、酸素、ハロゲン等が挙げられる。

【0011】好ましいクロム化合物は、クロムのアルコキシ塩、カルボキシル塩、 β -ジケトナート塩、 β -ケトエステルのアニオンとの塩、または、クロムハロゲン化物であり、具体的には、クロム(IV)tert-ブートキシド、クロム(III)アセチルアセトナート、クロム(III)トリフルオロセチルアセトナート、クロム(III)ヘキサフルオロアセチルアセトナート、クロム(III)(2,2,6,6-テトラメチル-3,5-ヘプタノジオナート)、 $\text{Cr}(\text{PhCOCH}_2\text{Ph})$ 。(但し、ここでPhはフェニル基を示す。)、クロム(II)アセチート、クロム(II)アセチート、クロム(II)2-エチルヘキサノエート、クロム(II)ベンゾエート、クロム(II)ナフテネート、 $\text{Cr}(\text{CH}_3\text{COCHCOOCH}_3)_2$ 、塩化第一クロム、塩化第二クロム、臭化第一クロム、臭化第二クロム、ヨウ化第一クロム、ヨウ化第二クロム、フッ化第一クロム、フッ化第二クロム等が挙げられる。

【0012】また、上記のクロム化合物と電子供与体から成る錯体も好適に使用することが出来る。電子供与体としては、窒素、酸素、リン又は硫黄を含有する化合物の中から選択される。

【0013】窒素含有化合物としては、ニトリル、アミン、アミド等が挙げられ、具体的には、アセトニトリル、ビリジン、ジメチルビリジン、ジメチルホルムアミド、N-メチルホルムアミド、アニリン、ニトロベンゼン、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジエチルアミン、イソプロピルアミン、ヘキサメチルジシラザン、ビロリドン等が挙げられる。

【0014】酸素含有化合物としては、エステル、エーテル、ケトン、アルコール、アルデヒド等が挙げられ、具体的には、エチルアセチート、メチルアセトナート、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジエチルエーテル、ジメトキシエタン、ジグライム、トリグライム、アセトナ、メチルエチルケトン、メタノール、エタノール、アセトアルデヒド等が挙げられる。

【0015】リン含有化合物としては、ヘキサメチルフォスフォルブアミド、ヘキサメチルフォスフォラストリアミド、トリエチルフォスマイト、トリブチルフォスフィンオキシド、トリエチルフォスフィン等が例示される。一方、硫黄含有化合物としては、二硫化炭素、ジメチルスルフキシド、テトラメチレンスルフォン、チオフェン、ジメチルスルフィド等が例示される。

【0016】従って、クロム化合物と電子供与体から成る錯体例としては、ハロゲン化クロムのエーテル錯体、エステル錯体、ケトン錯体、アルデヒド錯体、アルコール錯体、アミン錯体、ニトリル錯体、ホスフィン錯体、チオエーテル錯体などが挙げられる。具体的には、 Cr

$\text{Cl}_3 \cdot 3\text{THF}$ 、 $\text{CrCl}_3 \cdot 3\text{diolane}$ 、 $\text{CrCl}_3 \cdot (\text{CH}_3\text{CO}_2\text{n-C}_4\text{H}_9)$ 、 $\text{CrCl}_3 \cdot (\text{CH}_3\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)$ 、 $\text{CrCl}_3 \cdot 3(i-\text{C}_3\text{H}_7\text{OH})$ 、 $\text{CrCl}_3 \cdot 3[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2(\text{CH}_2\text{OH})]$ 、 $\text{CrCl}_3 \cdot 3\text{pyridine}$ 、 $\text{CrCl}_3 \cdot 2(i-\text{C}_3\text{H}_7\text{NH}_2)$ 、 $[\text{CrCl}_3 \cdot 3\text{CH}_3\text{CN}] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ 、 $\text{CrCl}_3 \cdot 3\text{PPh}_3$ 、 $\text{CrCl}_3 \cdot 2\text{THF}$ 、 $\text{CrCl}_3 \cdot 2\text{pyridine}$ 、 $\text{CrCl}_3 \cdot 2[\text{C}_6\text{H}_5\text{N}]$ 、 $\text{CrCl}_3 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ 、 $\text{CrCl}_3 \cdot 2[\text{P}(\text{CH}_3)_2\text{Ph}]$ 等が挙げられる。

【0017】クロム化合物としては、炭化水素溶液に可溶な化合物が好ましく、クロムの β -ジケトナート塩、カルボン酸塩、 β -ケトエステルのアニオンとの塩、 β -ケトカルボン酸塩、アミド錯体、カルボニル錯体、カルペニン錯体、各種シクロペンタジエニル錯体、アルキル錯体、フェニル錯体などが挙げられる。クロムの各種カルボニル錯体、カルペニン錯体、シクロペンタジエニル錯体、アルキル錯体、フェニル錯体としては、具体的には、 $\text{Cr}(\text{CO})_6$ 、 $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Cr}(\text{CO})_4$ 、 $(\text{CO})_5\text{Cr}(=\text{CCH}_3(\text{OC}_2\text{H}_5))$ 、 $(\text{CO})_5\text{Cr}(=\text{CC}_6\text{H}_5(\text{OC}_2\text{H}_5))$ 、 CpCrCl_2 （ここでCpはシクロペンタジエニル基を示す。）、 $(\text{Cp})_2\text{CrClCH}_2$ （ここでCpはペリメチルシクロペンタジエニル基を示す。）、 $(\text{CH}_3)_2\text{CrC}_1$ 等が例示される。

【0018】クロム化合物は、無機酸化物などの粗体に担持して使用することも出来るが、粗体に担持させずに、他の触媒成分と組み合わせて使用するのが好ましい。すなはち、本発明の好ましい態様に従い、後述する特定の接触態様でクロム系触媒を使用するならば、クロム化合物の粗体への担持を行わなくとも高い触媒活性が得られる。そして、クロム化合物を粗体に担持せずに使用する場合は、複数の操作を伴う粗体への担持を省略でき、しかも、粗体の使用による純触媒使用量（粗体と触媒成分の合計量）の増大と言ふ問題をも回避することが出来る。

【0019】本発明で使用するアミンは、1級または2級のアミンである。1級アミンとしては、アンモニア、エチルアミン、イソプロピルアミン、シクロヘキシルアミン、ベンジルアミン、アニリン、ナフチルアミン等が例示され、2級アミンとしては、ジエチルアミン、ジイソプロピルアミン、ジシクロヘキシルアミン、ジベンジルアミン、ビス（トリメチルシリル）アミン、モルホリジン、イミダゾール、インドリン、インドール、ビロール、2,5-ジメチルビロール、3,4-ジメチルビロール、3,4-ジクロロビロール、2,3,4,5-テトラクロロビロール、2-アシリルビロール、ビラゾール、ビロジン等が例示される。

【0020】本発明で使用する金属アミドは、1級また

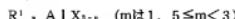
は2級のアミンから誘導される金属アミドであり、具体的には、1級または2級のアミンとI族、II族、III族およびIVB族から選択される金属との反応により得られるアミドである。斯かる金属アミドとしては、具体的には、リチウムアミド、ナトリウムエチルアミド、カルシウムジエチルアミド、リチウムジイソプロピルアミド、カリウムベンジルアミド、ナトリウムビス(トリメチルシリル)アミド、リチウムインドリド、ナトリウムビロライド、リチウムビロライド、カリウムビロライド、カリウムビロジド、アルミニウムジエチルビロライド等が挙げられる。

【0021】本発明においては、2級のアミン、2級のアミンから誘導される金属アミド又はこれらの混合物が*



【0023】式中、R¹及びR²は、炭素数が通常1～15、好ましくは1～8の炭化水素基であって互いに同一であっても異なっていてもよく、Xはハロゲン原子を表し、mは0<m≤3、nは0≤n<3、pは0≤p<3、qは0≤q<3のそれぞれの数であって、しかも、m+n+p+q=3である数を表す。

【0024】上記のアルキルアルミニウム化合物としては、例えば、下記一般式(2)で示されるトリアルキル※



(mは0<m<3、好ましくは1, 5≤m<3)



(mは0<m<3、好ましくは1, 5≤m<3)

*好適に使用される。特には、2級のアミンとしては、ビロール、2, 5-ジメチルビロール、3, 4-ジメチルビロール、3, 4-ジクロロビロール、2, 3, 4, 5-テトラクロロビロール、2-アシルビロール、2級のアミンから誘導される金属アミドとしては、アルミニウムビロライド、エチルアルミニウムジビロライド、アルミニウムトリビロライド、ナトリウムビロライド、リチウムビロライド、カリウムビロライドが好適である。そして、ビロール誘導体の中、ビロール環に炭化水素基を有する誘導体が特に好ましい。

【0022】本発明において、アルキルアルミニウム化合物としては、下記一般式(1)で示されるアルキルアルミニウム化合物が好適に使用される。

【化1】

… (1)

※アルミニウム化合物、一般式(3)で示されるハロゲン化アルキルアルミニウム化合物、一般式(4)で示されるアルキシアルミニウム化合物、一般式(5)で示されるアルキルアルミニウム化合物などが挙げられる。なお、各式中のR¹、XおよびR²の意義は前記と同じである。

【0025】

【化2】

… (2)

… (3)

… (4)

… (5)

【0026】上記のアルキルアルミニウム化合物の具体例としては、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、ジエチルアルミニウムモノクロリド、ジエチルアルミニウムエトキシド、ジエチルアルミニウムヒドロリド等が挙げられる。これらの中、ポリマーの副生が少ないと言ふ点でトリアルキルアルミニウムが特に好ましい。

【0027】本発明においては、先ず、上記の各触媒成分から成る触媒系を使用して溶媒中にα-オレフインの低重合を行い、次いで、反応液中の副生ポリマーを溶融させることなく分離除去してα-オレフイン低重合体を回収する。

【0028】クロム化合物の使用量は、溶媒1リットル当たり、通常0.1×10⁻³～5g、好ましくは1.0×10⁻³～2gの範囲とされる。一方、アルキルアルミニウム化合物の使用量は、クロム化合物1g当たり、通常0.1mmol以上であるが、触媒活性および三量体の選択性の観点から、5mmol以上とするのがよい。そして、上限は、通常50mmolである。また、アミン又は金属アミドの使用量は、クロム化合物1g当たり、通常0.001当量以上であり、好ましくは0.005

50当量、更に好ましくは0.01～100当量の範囲とされる。

【0029】本発明においては、クロム化合物とアルキルアルミニウム化合物とが予め接触しない態様でα-オレフインとクロム系触媒とを接触させることが好ましい。斯かる接触態様によれば、選択的に三量化反応を行わせ、原料エチレンから1-ヘキセンを高収率で得ることが出来る。

【0030】上記の特定の接触態様は、具体的には、「アミン又は金属アミド」についてアミンを以てした場合、(1)アミン及びアルキルアルミニウム化合物を含む溶液中にα-オレフイン及びクロム化合物を導入する方法、(2)クロム化合物およびアミンを含む溶液中にα-オレフイン及びアルキルアルミニウム化合物を導入する方法、(3)クロム化合物を含む溶液中にα-オレフイン、アミン及びアルキルアルミニウム化合物を導入する方法、(4)アルキルアルミニウム化合物を含む溶液中にα-オレフイン、クロム化合物およびアミンを導入する方法、(5)クロム化合物、アミン、アルキルアルミニウム化合物およびα-オレフインをそれぞれ同時にかつ独立に反応器に導入する方法などによって行うこと

が出来る。そして、上記の各溶液は、通常、反応溶媒を使用して調製される。

【0031】なお、上記において、「クロム化合物とアルキルアルミニウム化合物とが予め接触しない態様」とは、反応の開始のみならず、その後の追加的な α -オレフイン及び触媒成分の反応器への供給においても斯かる態様が維持されることを意味する。

【0032】クロム化合物とアルキルアルミニウム化合物とが予め接触する態様でクロム系触媒を使用した場合に α -オレフインの低重合反応の活性が低くなる理由は、未だ詳らかではないが、次の様に推定される。

【0033】すなわち、クロム化合物とアルキルアルミニウムを接触させた場合、クロム化合物に配位している配位子とアルキルアルミニウム化合物中のアルキル基との間で配位子交換反応が進行すると考えられる。そして、斯かる反応によって生成するアルキルクロム化合物は、通常の方法で生成するアルキルクロム化合物と異なり、それ自身不安定である。そのため、アルキルクロム化合物の分解還元反応が優先して進行し、その結果、 α -オレフインの低重合反応に不適当な脱メタル化が惹起され、 α -オレフインの低重合反応の活性が低下する。

【0034】本発明において、原料 α -オレフインとしては、炭素数が2~3の重合または非環状の α -オレフインが使用される。具体的には、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、1-オクタノン、3-メチル-1-ブテン、4-メチル-1-ベンゼン等が挙げられる。特に、原料 α -オレフインとしてエチレンが好適であり、エチレンからその三量体である1-ヘキセンを高収率かつ高選択性で得ることが出来る。

【0035】本発明においては、溶媒として、炭素数7以下の飽和炭化水素溶媒を使用し、70°C以下の反応温度で α -オレフインの低重合を行うことが重要である。すなわち、炭素数7以下の飽和炭化水素以外の溶媒を使用した場合または70°Cを超える反応温度で重合を行った場合は、副生ポリマーがフィルム状になりたり又は溶媒中に溶解し、副生ポリマーの分離を容易に行うことが出来ない。

【0036】炭素数7以下の飽和炭化水素としては、通常、プロパン、ブタン、ベンゼン、ヘキサン又はヘプタンが使用される。これらは、分子構造であってもよく、また、反応圧力および温度などを勘案して適當選択される。上記の各飽和炭化水素は、単独使用する他、混合溶媒として使用することも出来る。特に好ましい溶媒は、ヘプタンである。

【0037】反応温度としては、0~60°Cの範囲が好ましい。一方、反応圧力は、常圧ないし250kg/cm²の範囲から選択し得るが、通常は、100kg/cm²の圧力で十分である。そして、滞留時間は、通常1分から20時間、好ましくは0.5~6時間の範囲とさ

れる。また、反応形式は、回分式、半回分式または連続式の何れであってもよく、反応時に水素を共存させるならば、触媒活性および三量体の選択率の向上が認められるので好ましい。

【0038】反応液中の副生ポリマーは、溶融させるところなく分離除去される。本発明において、副生ポリマーは、顆粒状の形態を有しているため、従来のポリマー分離に比して極めて容易に分離除去することが出来る。そして、副生ポリマーの分離除去に先立ち、反応液を攪拌して副生ポリマーを分散させるならば、顆粒状の副生ポリマーの粒径をコントロールすることが出来る。

【0039】副生ポリマーの分離除去は、公知の固液分離装置を適宜使用して行われるが、本発明においては、過濾機または遠心分離機を使用するのが好ましい。本発明によれば、斯かる簡単な固液分離装置により、副生ポリマーの分離除去を容易に行うことが出来る。そして、回収された α -オレフイン低重合体は、必要に応じて精製される。精製には、通常、蒸留精製が採用され、目的とする成分を高純度で回収することが出来る。本発明においては、特に、エチレンから高純度の1-ヘキセンを工業的に製造することが出来る。

【0040】

【実施例】以下、本発明を実施例および比較例により更に詳細に説明するが、本発明は、その要旨を越えない限り以下の実施例に限定されるものではない。

【0041】実施例1

150°Cの乾燥器で加热乾燥した2.4リットルのオートクレーブを熱時に組み立てた後、真空室を開放した。このオートクレーブには破裂板を備えた触媒フィード管を備えた攪拌機を取り付けておいた。n-ヘプタン(9.80ml)、ビロール(1.244mmol)のn-ヘプタン溶液、トリエチルアルミニウム(8.00mmol)のn-ヘプタン溶液をオートクレーブの胴側に仕込み、一方、触媒フィード管にn-ヘプタンにて溶液化したクロム(III)2-エチルヘキサノエート(2.00mg、0.420mmol)を仕込んだ。n-ヘプタンの全量は1リットルであった。

【0042】先ず、オートクレーブを40°Cに加熱し、次いで、40°Cでエチレンを触媒フィード管より導入した。エチレン圧により破裂板が破裂し、クロム化合物がオートクレーブ胴側に導入されてエチレンの低重合が開始された。全圧が3.5Kg/cm²となる迄エチレンを導入し、その後、全圧を3.5Kg/cm²に、温度を40°Cに維持した。1時間後、オートクレーブ中にエタノールを圧入して反応を停止した。

【0043】オートクレーブの圧力を解除して脱ガスを行った後、過濾機によって反応液中の副生ポリマー(主としてポリエチレン)を分離除去して α -オレフイン低重合体を回収した。本実施例においては、副生ポリマーの形態は顆粒状であり、極めて良好に過濾操作を行なうこ

とが出来た。ガスクロマトグラフによる α -オレフィン低重合体の組成分析の結果などを表1に示した。

【0044】実施例2~3及び比較例1~4

実施例1において、反応温度および溶媒の種類を表1~2に示す様に変更した以外は、実施例1と同様に重合および副生ポリマーの確認操作を行った。 α -オレフィン低重合体の組成分析の結果などを副生ポリマーの形状と共に表1~2に示した。実施例2~3においては、顆粒状のポリマーが副生し、極めて良好に確認操作を行うことが出来た。一方、比較例1~4においては、ファイルム*10

*状および紐状のポリマーが副生し、確認操作が次第に大きくなつて確認操作は容易ではなかった。

【0045】各表中、溶媒種類の「HP」はn-ヘプタン、「OCT」はn-オクタン、「OCTE」は1-オクタンを表し、触媒効率の単位は、g- α -オレフィン/1 g-クロム化合物、触媒活性の単位は、g- α -オレフィン/1 g-クロム・Hrである。

【0046】

【表1】

	実施例		
	1	2	3
溶媒種類(量:L)	HP(1)	HP(1)	HP(1)
反応温度(℃)	40	60	60
エチレン圧(kg/cm ²)	35	35	45
反応時間(Hr)	1.0	1.0	1.0
<生成物量(g)>	88.2	102.7	123.8
<組成分布(%)>			
C ₄	12.2	15.3	18.0
C ₆ 全体	74.7	74.2	71.6
C ₆ 中の1-hexen 含量(%)	96.2	95.7	96.0
C ₈	2.1	3.1	3.2
C ₁₀₋₂₀	20.0	6.8	6.7
C ₂₂₋₄₄	0.1	0	0
Wax	0	0	0
<PE>	0.7	0.6	0.4
<PEの形状>	颗粒	颗粒	颗粒
<触媒効率>	441	513	619
<触媒活性>	4239	4936	5952

【0047】

【表2】

	比較例			
	1	2	3	4
溶媒種類(量:L)	HP(1)	HP(1)	OCT(1)	OCTE(1)
反応温度(℃)	80	100	60	60
エチレン圧(kg/cm ²)	35	35	35	35
反応時間(Hr)	1.0	1.0	1.0	1.0
<生成物量(g)>	121.6	176.2	107.9	111.4
<組成分布(%)>				
C ₄	22.2	16.0	13.7	13.7
C ₆ 全体	59.7	51.1	75.7	46.9
C ₆ 中の1-hexen 含量(%)	95.5	92.7	95.9	96.8
C ₈	8.1	12.1	2.9	9.2
C ₁₀₋₂₀	9.7	20.4	0	29.6
C ₂₂₋₄₄	0.1	0.3	0	0
Wax	0	0	0	0
<PE>	0.2	0.1	0.4	0.6
<PEの形状>	ファイルム*	ファイルム*	ファイルム*	ファイルム*

	<i>I1</i>	<i>I2</i>	
<触媒効率>	608	881	540
<触媒活性>	5847	8156	5189

(*:一部に細状PEを含む。)

【0048】

【発明の効果】以上説明した本発明によれば、高収率かつ高選択率で1-ヘキセン等の α -オレフィンの低重合

物を製造することが出来、しかも、副生ポリマーの分離を容易に行い得る様に改良された工業的有利な α -オレフィン低重合体の製造方法が提供される。